

---

## 新しい可視光応答型光触媒スパッタ薄膜の開発と水処理技術への応用

研究代表者 工学部 高橋 隆一

---

### (1) プロジェクトの背景・目的

近年、し尿中の環境ホルモンの生活環境中での残存が社会問題となり、水環境の汚染による生殖異常や癌化が報告され、人類の生存基盤の確保が難しくなってきた。

現在、私はこの複合領域の研究に興味をもち、 $\text{TiO}_2$ や $\text{WO}_3$ スパッタ薄膜を形成し、その構造・特性と光触媒効果との関係を調べている。当方の形成膜を用いたメチルアルコールの分解実験では、光触媒作用が確認され、 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ 二層膜では、 $\text{TiO}_2$ 単層よりも分解速度は速いことが示された。しかしながら、光触媒特性の向上を考えると、二層構造の下地層である $\text{WO}_3$ に代わる材料が見出されていない現状では、新しい材料の探索・合成が重要となる。そこで、 $\text{CdS}$ は、多くの可視光を吸収できるので、これらを下地層とした二層スパッタ膜を形成し、その構造・特性と光触媒特性を調べることにより次世代光触媒の開発を行う。本研究では、有機化合物としては河川の汚染源である環境ホルモンや大気汚染で一番問題のダイオキシン、などを取り上げ、その分解向上を目的とする。

具体的には、 $\text{TiO}_2$ 光触媒に注目し、その反応を向上させるために、 $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 二層膜および窒素ドーピング $\text{TiO}_2$ 膜を形成し、環境ホルモンの分解実験を行い、 $\text{TiO}_2$ 単層と比べ、可視光反応に関する二層化の効果について調べる。我々のメチルアルコールの分解実験から、それらの光触媒活性を調べた結果、 $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 二層膜では、下地層 $\text{CdS}$ 膜の結晶化度・光学特性と $\text{TiO}_2$ 薄膜の結晶化度・表面微細構造に大きく依存し、二層化によりその分解時間が単層膜に比べ、約1/4に短縮され、他方、窒素ドーピング $\text{TiO}_2$ 膜では、その分解時間が単層膜に比べ、約1/2に短縮された。

### (2) 研究成果

#### 1. $\text{TiO}_2$ 及び $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 薄膜の形成

直流マグネトロンスパッタ装置を用いて、アルゴン 80%と酸素 20%の混合ガス中で、スパッタガス圧を 0.12～5 Pa、基板－ターゲット間距離を 40～70 mm の条件で、金属チタンを反応スパッタすることで、 $\text{TiO}_2$ 薄膜を形成した。スパッタガス圧を 0.12 Pa、基板－ターゲット間距離を 40 mm の条件で形成された $\text{TiO}_2$ 薄膜の結晶性が一番良く、アナターゼ構造を示し、光活性も最も良いことが明らかにされた。他方、スパッタガス圧を 0.8 Pa、基板－ターゲット間距離を 70 mm の条件で形成された $\text{TiO}_2$ 薄膜は大部分アモルファスであり、光活性も良くない結果となった。なお、光活性の評価は、形成膜に人工太陽光源を照射しながらメタノールガスの分解、有機色素メチレンブルーの脱色、等の実験により行なった。

可視光による光活性を改善するために、種々の不純物(例えば、Cu、Nd、B、N)をドーピングした  $\text{TiO}_2$  薄膜を種々のスパッタ条件で形成した。Cu、Nd、B をドーピングした薄膜では、光吸収端が 380 nm から 600 nm まで長波長側へシフトするが、可視光照射による光活性は良くないことが分かった。これは Cu、Nd、B による不純物準位が電子-正孔の再結合中心になり、これらのライフタイムが減少するため、光活性が改善されないと推論した。

一方、窒素をドーピングした試料では、図1のように、そのドーピング量により、その光吸収端が 380 nm から 530 nm まで長波長側へシフトし、可視光照射による光活性が改善することが分かった。この結果から  $\text{TiO}_2$  薄膜においては、酸素の空孔がガス分子の分解に重要な働きをすると結論づけた。

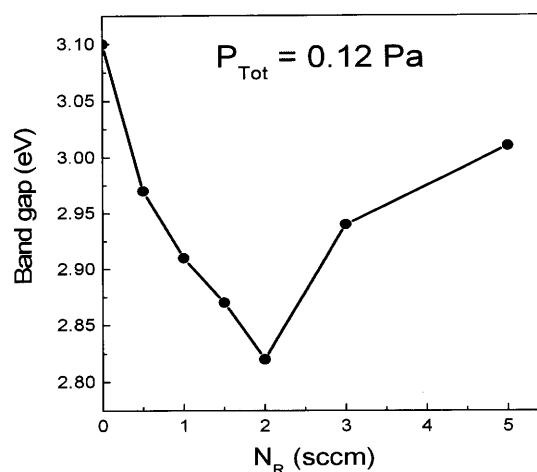


図1  $\text{TiO}_2$  薄膜の窒素ドーピング量とバンドギャップの関係

## 2. CdS 薄膜および $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 二層膜の形成

当初、CdS 薄膜もスパッタ法で形成できないかと検討したが、ターゲットが高価であること、スパッタ中に危険なガスが発生する恐れがあること、等により溶液を利用したケミカルバス形成法により成膜を行った。最初、16.5ml のアンモニア水(9.5 M)を 60 ml の水と混ぜ、その中へ 0.4ml の 1M-硫酸銅( $\text{CdSO}_4$ )をゆっくりと攪拌させながら水溶液を作る。つぎに、その混合水溶液の温度を  $75^\circ$  に保持しながら、1.6ml の 1M-チオ尿素 ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) 水を注いだ後、ガラス基板を水溶液中に浸して CdS 薄膜をガラス基板上に析出させた。約 40 分後、基板を取り

出し水洗いした。形成膜の組成を変えるために、 $\text{CdSO}_4$  と  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  の濃度を変えた。図2のように、 $\text{CdSO}_4$  の濃度により、CdS 膜のバンドギャップが 2.2~2.3 eV の範囲で変化し、

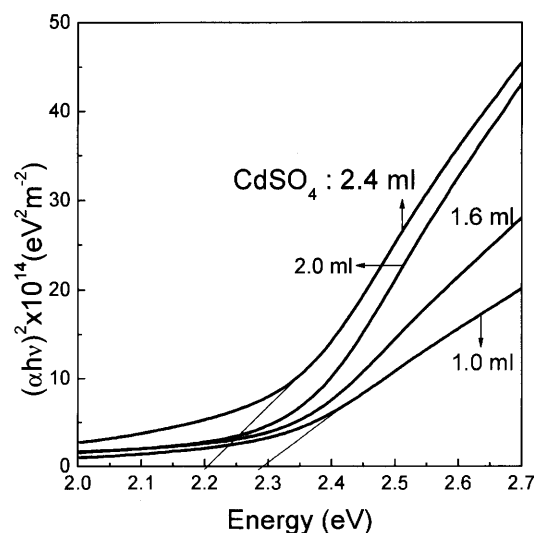


図2 CdS 薄膜の  $\text{CdSO}_4$  濃度とバンドギャップの関係

可視光領域でも十分応答する。

形成された CdS 薄膜の上に 1. の項で述べた方法で  $\text{TiO}_2$  薄膜を形成し、 $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  二層膜を作製した。

### 3. $\text{N-TiO}_2$ 膜及び $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 二層膜の光触媒特性の評価

メタノールは可視光を照射することにより中間生成物であるホルムアルデヒドと  $\text{CO}$  を経て  $\text{CO}_2$  と水に分解された。図 3 より、 $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  二層膜を用いたときメタノールの分解効率は  $\text{TiO}_2$  単層膜を用いたときの約 4 倍である。また、図 4 に示されるように、それは窒素ドープ  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  単層膜を用いた場合の約 2 倍であった。このことから、CdS 下地層は可視光を有効に利用していることが明らかになった。このことから、二層化により電子-正孔分離が CdS 層のために、より容易になったためと考えている。また、 $\text{TiO}_2$  並びに  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  薄膜並びに  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  二層膜を用いて、人工太陽光源を照射しながら、有機色素メチレンブルーの脱色実験を行った。3 つの膜すべてにおいて、脱色はしたものの、その時間依存性に関しては大きな差は見られなかった。

#### (3) プロジェクト成果（特許，起業，技術移転等）

「ケミカルバス CdS 薄膜を下地層とした光触媒二層膜の作製」という題目で発明届出書を富山大学発明委員会へ提出した。同委員会の公聴会で審議した結果、本発明は平成 17 年 11 月 3 日にボストンで開催された American Vacuum Society 国際シンポジウムで、すでに発表済みなので、公知の事実として、申請は却下された。

現在、別の発明届出書を作成中であり、次回の発明委員会へ提出する予定である。

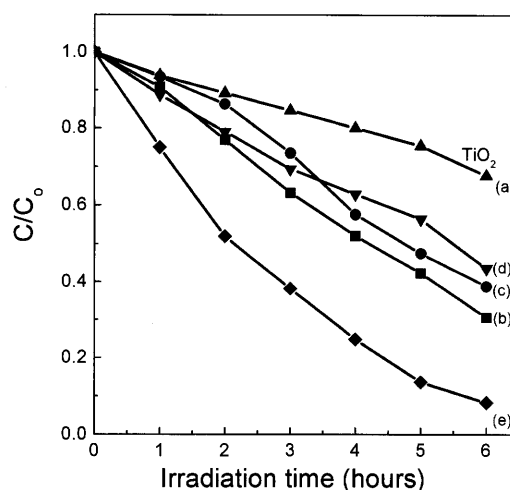


図 3  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  二層膜を用いたときのメタノール分解効率の  $\text{CdSO}_4$  濃度依存性

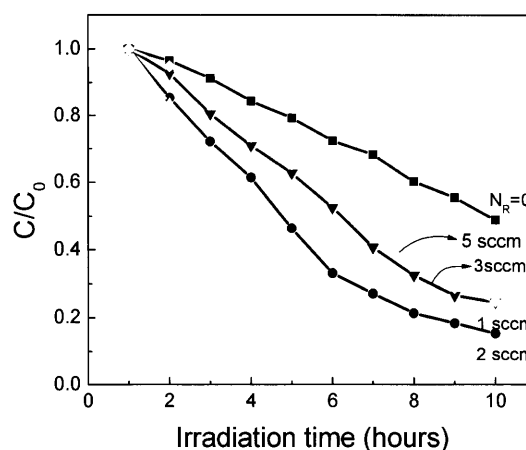


図 4  $\text{N-TiO}_2$  膜を用いたときのメタノール分解効率のドーピング量依存性

#### (4) プロジェクト成果の応用・効果・構想（起業計画，市場での応用・効果，特許化構想）

養豚のし尿の脱色を目的に、経費ができるだけかからない方法として、自然の太陽光だけで、日本バイリーン（株）の光触媒担持ブリーツフィルタを用い養豚し尿の脱色についての基礎実験を行っており、ほぼ、脱色は可能になったが、現在、し尿の環境ホルモンの分解に関する研究を行っておりその結論が出れば、起業の可能性は高く1年後の実用化を目途にしております。起業する予定者は現在、数社あり、富山県の企業も加わっておりますが、かなり大掛かりな製品開発であり、中央の企業が主体になると考えております。

本研究の成果は水処理技術全般にわたり大きな貢献をする。さらに、将来農業、製造業からサービス業までのあらゆる産業、医学の発展に寄与することは自明の理である。大面積 高分子フィルム上への薄膜技術化が確立できれば河川等の污水处理も可能になり社会への波及効果は大きい。約100万円程度の小型処理装置が完成すれば、下水処理場、家畜し尿処理場などでは、必ず使用される。さらに日本でも、輸入食糧の危険性が指摘されており、国内での自給自足を促進しようとするムードが高まってきており、農業や家産業が見直され、今後市場が大きく伸びると考えられる。さらに、安価で高効率な装置が開発できれば、インフラが完備していないアジアの諸国も大きな市場と成り得る。

#### (5) 利用施設

AFM